

## Heterocoagulation 법으로 제조된 이차전지용 MWNT/SnO<sub>2</sub> 나노복합음극재의 전기화학적 특성

한원규 · 홍석준 · 황길호 · 좌용호\* · 오승탁\*\* · 조진기\*\*\* · 강성곤†

한양대학교 신소재공학부, \*한양대학교 정밀화학공학과

\*\*서울산업대학교 신소재공학과, \*\*\*한국 산업기술 대학교 신소재 공학부

## Preparation and Characteristics of MWNT/SnO<sub>2</sub> Nanocomposites Anode by Colloidal Heterocoagulation for Li-ion Battery

Won-Kyu Han, Seok-Jun Hong, Gil-Ho Hwang, Yong-Ho Choa\*, Sung-Tag Oh\*\*,  
Jin-Ki Cho\*\*\* and Sung-Goon Kang†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, South Korea

\*Department of Fine Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

\*\*Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

\*\*\*Department of advanced materials Engineering, Korea Polytechnic University, 2121 Siheung, Kyonggi-do, krea

(2008년 7월 14일 접수 : 2008년 8월 4일 최종수정 : 2008년 8월 13일 채택)

**Abstract** Through the electrostatic interaction between the poly-diallyldimethylammonium chloride (PDDA) modified Multi-walled carbon nanotube (MWNT) and SnO<sub>2</sub> suspension in 1mM NaNO<sub>3</sub> solution, MWNT-SnO<sub>2</sub> nanocomposites (MSC) for anode electrodes of a Li-ion battery were successfully fabricated by colloidal heterocoagulation method. TEM observation showed that most of the SnO<sub>2</sub> nanoparticles were uniformly deposited on the outside surface of the MWNT. Galvanostatic charge/discharge cycling tests showed that MSC anodes exhibited higher specific capacities than bare MWNT and better cyclability than unsupported nano-SnO<sub>2</sub> anodes. Also, after 20 cycles, the MSC anode fabricated by heterocoagulation method showed more stable cycle properties than the simply mixed MSC anode. These improved electrochemical properties are attributed to the MWNT, which adsorbs the mechanical stress induced from volume change and increasing electrical conductivity of the MSC anode, and suppresses the aggregation between the SnO<sub>2</sub> nanoparticles.

**Key words** Heterocoagulation; Battery; Anode; SnO<sub>2</sub>; Multi-walled carbon nanotube (MWNT).

### 1. 서 론

리튬 이온 이차전지는 기존의 Ni-Cd전지, Ni-MH전지와 비교하면, 에너지 밀도가 높고, 자가방전이 작으며, 메모리 효과가 없고, 작동전압이 높아 3C라 불리는 캠코더와 노트북, 휴대폰의 에너지원으로 각광받고 있다. 현재 상용화 되어있는 리튬이온 이차전지의 음극재료의 경우, 흑연계 탄소의 낮은 가격, 높은 수율 및 긴 충전수명으로 인하여 주로 사용되고 있다. 그러나 현재 graphite의 경우 이론 용량값인 372 mAh/g에 거의 접근한 350 mAh/g의 용량을 나타내고 있으므로,<sup>1)</sup> 고용량의 차세대 리튬 2차 전지를 개발하기 위해서는 새로운 음극 활물질의 개발이 필수적이다.

차세대 리튬 이온 전지의 음극 재료로는 전이금속의 산화물, 질화물 및 insertion compound등이 있으며, 특히 금속 Li와 합금을 형성 할 수 있는 금속계 재료들이 높은 에너지 밀도를 보이고 있어 현재 많은 연구가 수행되고 있다. 이 중에서 Sn의 경우 원료물질이 저렴하고 제조가 용이하나 초기 비가역 용량이 크고, 충전 중에 발생하는 큰 부피팽창으로 인하여 cycle특성이 나빠지는 현상을 보인다.<sup>2)</sup>

이렇게 Li와 합금시 발생하는 큰 부피팽창을 제어하기 위해 지금까지 여러 연구자에 의하여 다양한 해결책들이 제시되었다. 그 중 대표적인 방법이 입자의 미세화 및 비정질화를 통하여 절대적인 부피팽창을 줄이는 방법이다.<sup>3)</sup> 그러나 최근 연구에 따르면 100 nm 이하의 크기를 가지는 활물질의 경우 충전이 진행될수록 마이크로크기의 입자로 응집되는 현상이 발견되었다.<sup>4)</sup> 또한 입자를 미세화하여 부피팽창을 줄이기 위해서는 음극 활물질을 약

†Corresponding author

E-Mail : rajadragons@empal.com (S. -G. Kang)

3 nm 정도의 균일한 크기로 제조하여야 한다는 연구가 발표되었다.<sup>5)</sup> 그러나 이러한 전극의 경우 전극의 tap density가 떨어져 상업화에 걸림돌이 될 것으로 예상된다. 따라서 최근 연구 동향은 이렇게 충방전시 발생하는 응집을 억제하기 위하여 graphite, disordered carbon, carbon black 등의 분산제를 사용하는 것이다. 그러나 이러한 방법은 상당량의 분산제가 첨가되어야만 활물질의 응집을 억제할 수 있고, 분산제 첨가로 인한 전극의 용량이 감소하는 등의 또 다른 문제점이 발생하게 된다.

따라서 본 연구에서는 소량의 분산제를 사용하여 음극 활물질을 균일하게 분산시킬 수 있는 heterocoagulation (HC)법을 적용하였다. HC 방법은 용매상에 존재하는 각각의 입자를 반대 극성으로 대전시킨 후, 정전기적 인력을 통해 composite을 제조하는 방법으로써 합성이 쉽고 균일하며 대량의 nanocomposite을 얻을 수 있는 특징을 가지고 있다. 또한 분산제로 사용된 MWNT의 경우 Li와 결합하여 250~360 mA/h 정도의 용량을 가지고 있을 뿐만 아니라, 뛰어난 기계적 특성 및 전기전도성을 나타내므로 효과적인 buffer layer 및 도전체의 역할을 수행할 수 있을 것이라 사료된다. 이렇게 HC법으로 제조된 SnO<sub>2</sub>/MWNT (HCMSC) 전극의 전기화학적 특성을 분석하였으며, nano-SnO<sub>2</sub>, MWNT 및 기계적으로 혼합된 SnO<sub>2</sub>/MWNT (MMSC) 전극의 비교를 통해 어떠한 인자가 cycle 특성의 향상에 가장 큰 영향을 미치는지 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 SnO<sub>2</sub>, MWNT, MMSC 및 HCMSC 전극의 제조

Nano-SnO<sub>2</sub> 전극의 합성은 0.1 M SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O의 용액에 26% 암모니아수를 이용하여 pH = 8.1로 적정 한 후 상온에서 24 h 동안 aging 후 filtering을 하여 분말을 회수하였다. MWNT는 CVD법으로 제조되었으며, 이때 합성 조건은 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar 가스를 각각 10, 200, 1000 sccm의 유량으로 혼합한 후 800°C에서 10 min 동안 반응시켰다. HCMSC 전극의 합성의 경우는 크게 3 단계로 구분된다. 첫 번째로 MWNT 및 SnO<sub>2</sub> 현탁액을 제조하는 단계이다. 이 때 MWNT의 경우 분산을 용이하게 하기 위하여 계면활성제를 사용하였다. 두 번째는 각각의 SnO<sub>2</sub>, MWNT 현탁액을 pH = 8로 조절 한 후에 SnO<sub>2</sub> 현탁액을 MWNT 현탁액에 dropwise 한 후 상온에서 약 2 h 동안 aging하는 단계이다. 마지막으로 filtering을 하여 HCMSC nanocomposite을 회수하는 단계이다. 이렇게 SnO<sub>2</sub>의 분산성을 향상시킨 HCMSC 전극의 cycle 향상 정도를 비교하기 위해 기계적으로 혼합된 MMSC 전극을 합성하였다. MMSC 전극은 HCMSC 전극 합성에 사용된 동

일한 양의 MWNT와 SnO<sub>2</sub>을 ball milling을 사용하여 2 h 동안 혼합하여 제조하였다.

제조된 물질은 X-Ray Diffractometer (XRD, Rigaku, DMax2500), Transmission Electron Microscopoe (TEM, JEOL, JEM-3010)을 사용하여 결정 구조, SnO<sub>2</sub> 크기 및 분포를 확인 하였다. 또한 MWNT 분산에 적합한 계면활성제를 찾기 위하여 Zeta potential measurement (USA, ELS-8000)을 사용하였다. 이때 현탁액의 pH 조절은 1N 농도의 NaOH 및 HCl을 사용하였으며, pH는 2-12의 범위에서 측정하였다.

### 2.2 전기화학 특성 평가

합성된 전극의 전기화학적 측정은 CR 2032 코인형 셀 (coin-type cell)을 사용하였다. 음극 활물질 20 mg과 conducting binder (Teflonized acetylene black) 12 mg를 혼합한 후 약 300 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 Cu mesh에 부착하였다. 그 후 120°C 진공 오븐에서 24시간 건조시킨 후 사용하였다. 전지는 Ar 분위기에 있는 글로브 박스 내에서 조립되었으며, 이때 전해질은 1M LiPF<sub>6</sub>-ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC)을 1:1로 혼합하여 사용하였다. 전지의 충 방전 실험은 실온에서 40 mA/g의 전류 밀도로 0.1~1.2 V의 전위 영역에서 테스트 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전극의 제조 및 미세구조

침전법으로 제조된 SnO<sub>2</sub> 입자를 200~500°C 열처리한

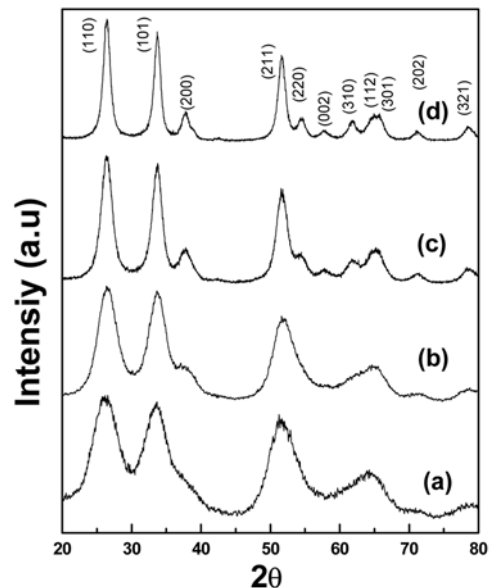


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the SnO<sub>2</sub> nanoparticles annealed at (a) 200, (b) 300, (c) 400 and (d) 500.

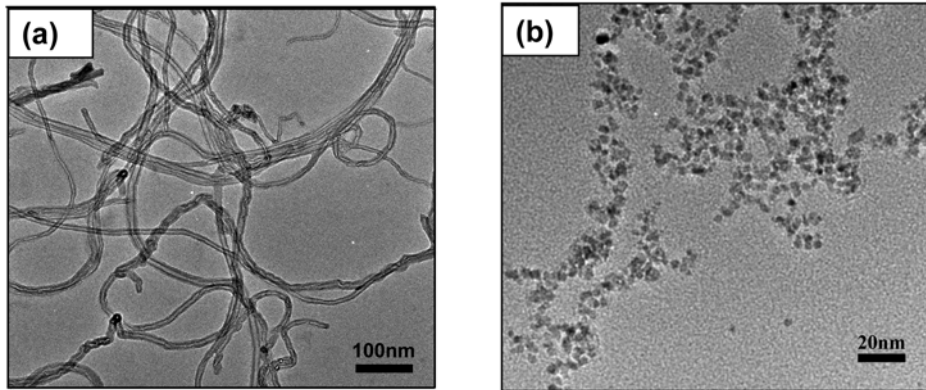


Fig. 2. TEM images of (a) MWNT and (b) Tin oxides.

후 상 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 200°C에서 열처리된 SnO<sub>2</sub>의 경우 (110), (101), (211)의 결정면만 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 열처리 온도가 증가할수록 SnO<sub>2</sub>의 결정성이 뚜렷해지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 침전법으로 제조된 시편의 경우 상당량의 hydroxyl group이 흡착되어 있기 때문이며, 열처리 온도가 증가할수록 dehydroxyl 반응이 일어나기 때문이다. 이러한 dehydroxyl 반응은 500°C가 되면 상당히 진행되며, 700°C 이상이 되면 완전히 dehydroxylation되는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 그러나 열처리 온도가 높아지면 결정립의 크기가 급격하게 증가하므로 본 실험에서는 500°C에서 열처리된 SnO<sub>2</sub> nanopowder를 사용하였다.

Fig. 2는 500°C에서 열처리된 SnO<sub>2</sub> nanopowder와 CVD법으로 합성된 carbon nanotube (CNT)를 TEM으로 촬영한 사진이다. CNT의 경우 수 마이크로 미터의 길이를 가지고 있으며, 지름은 약 10~25 nm를 가지고 있다. 자세히 살펴보면 15~20층의 graphene layer가 관찰되는데, 이로서 본 실험에서 합성된 CNT의 경우 MWNT임을 확인되었다. SnO<sub>2</sub> nanopowder의 경우 입자의 형태는 대부분이 구형을 나타 내었으며, 입자 크기는 약 8-11 nm를 가지는 것으로 확인 되었다.

합성된 MWNT와 SnO<sub>2</sub>을 HC하기 앞서 각각의 현탁액을 제조하여야 한다. 그러나 MWNT 경우 일반적으로 수용액에서 소수성의 성질을 나타내므로 균일한 분산을 하기 위해서는 계면활성제의 사용이 필수적이다. Fig. 3에 MWNT 현탁액에 poly-acrylic acid (PAA), poly-ethyleneimine (PEI), poly-diallyldimethylammonium chloride (PDDA), polystyrene sulfonic acid (PSS)의 계면활성제 첨가에 따른 MWNT의 zeta 전위값을 나타내었다. PDDA와 PSS의 경우 pH 2~12 범위에서 각각 약 30 mV 및 -32 mV의 일정한 값이 측정되었다. 반면 PEI와 PAA의 경우 pH가 증가할수록 양의 값에서 음의 제타전위 값으로 변하며, iso electric point (IEP)값은 각각 11, 2.4로

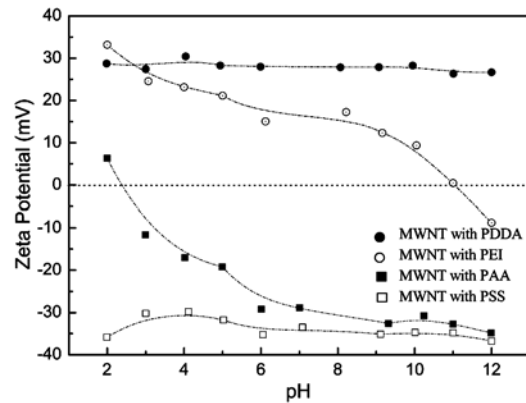


Fig. 3. Zeta potential as a function of pH for MWNT modified with PDDA, PEI, PAA, and PSS.

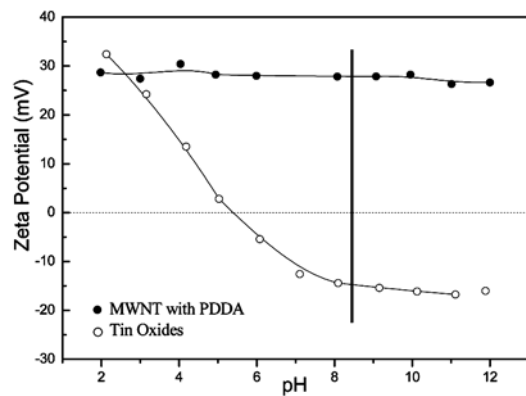
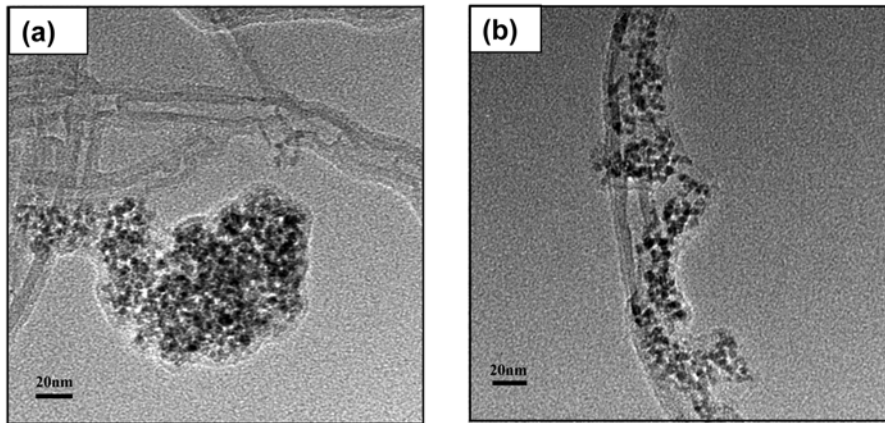
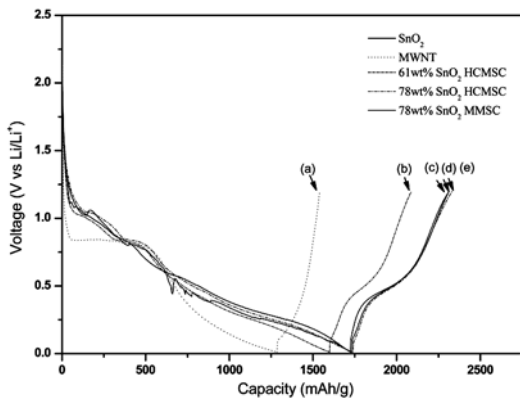


Fig. 4. Zeta potential as a function of pH for tin oxides and treated MWNT with PDDA.

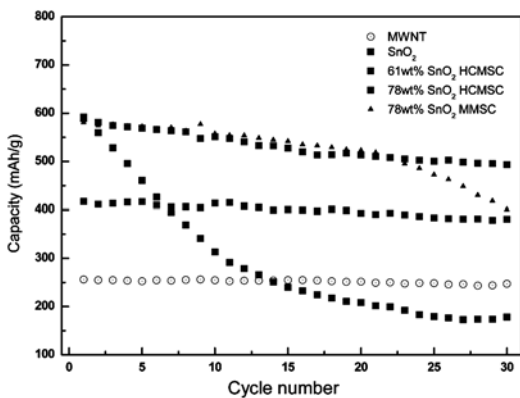
측정 되었다. 본 실험에서 제안한 HC를 형성하기 위해서는 혼합된 수용액상에서 반대의 극성을 가져야 하므로 MWNT에 적합한 계면활성제를 결정하기 위해서는 먼저 pH 변화에 따른 SnO<sub>2</sub>의 zeta 전위값과 SnO<sub>2</sub> 및 MWNT 현탁액을 혼합할 적정 pH를 고려 하여야 한다. 우선 SnO<sub>2</sub>



**Fig. 5.** TEM images of (a) MWNT produced simply by mixing MWNT with tin oxides and (b) MWNT in the presence of PDDA coated with tin oxides using hetero-coagulation.



**Fig. 6.** The charge/discharge profiles in the first lithiation and de-lithiation cycle of (a) MWNT, (b) 61 wt.%SnO<sub>2</sub> HCMSC, (c) bare SnO<sub>2</sub>, (d) 78 wt.%SnO<sub>2</sub> MMSC and (e) 78 wt.%SnO<sub>2</sub> HCMSC by fabricated hetero-coagulation.



**Fig. 7.** The discharge capacity vs. cycle number for the potential range from 2 mV to 1.2 V.

의 IEP값의 경우 대략 4~5사이의 값을 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup> 그러므로 pH값이 4~5이상에서는 SnO<sub>2</sub>

zeta 전위값이 음의 값을 가지므로 MWNT의 경우 양의 zeta 전위 값을 가져야 한다. 이러한 조건에 부합하는 계면활성제로는 PDDA와 PEI가 있으나, PEI의 경우 pH가 7이상에서 제타전위 값이 급격하게 감소하므로, 본 실험에서는 pH 2~12 범위에서 약 30 mV의 일정한 값을 가지는 PDDA가 MWNT의 균일분산을 위한 계면활성제로 선택되었다.

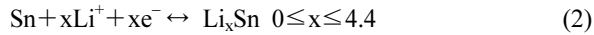
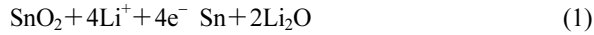
두번째로 HC를 일으키기 위한 적절한 pH를 결정하기 위해 PDDA로 개질된 MWNT와 nano-SnO<sub>2</sub>의 pH 변화에 따른 zeta 전위값을 Fig. 4에 나타내었다. 측정 결과에 따르면 pH = 8이상에서 MWNT와 SnO<sub>2</sub>의 zeta 전위차가 최대가 된다. 그러므로 최적의 pH값은 8.0이상이어야 되며, 본 실험에서는 실험의 용이성 및 안정성을 고려하여 pH 8.3에서 실험을 진행하였다.

Fig. 5는 기계적으로 혼합한 MMSC와 PDDA를 사용하여 합성된 HCMSC의 TEM 측정 결과이다. MMSC 전극의 경우(Fig. 5(a)) SnO<sub>2</sub>가 MWNT의 지지상에 응집되어 있는 것이 관찰된 반면에 HCMSC의 경우(Fig. 5(b)) SnO<sub>2</sub> 나노입자가 MWNT위에 균일하게 분산된 상태로 흡착되어 있음을 확인 하였다. 이러한 결과는 HC법을 적용할 경우 분산제로 사용되는 MWNT가 비교적 소량 첨가 되어도 충분히 SnO<sub>2</sub>의 분산도를 향상시킬 수 있음을 의미한다.

### 3.2 전기화학 평가

앞 절에서 합성된 SnO<sub>2</sub>, MWNT, MMSC 및 HCMSC 전극의 전기화학적 거동을 조사하였다. 우선 Fig. 6(a), (c)에 MWNT 및 nano-SnO<sub>2</sub>의 충방전 결과를 각각 나타내었다. Nano-SnO<sub>2</sub> 전극의 경우 약 1.0 V 영역에서 plateau가 발견되었으며, 이 반응은 식 (1)에서 나타난 것과 같이 Sn과 Li<sub>2</sub>O가 형성되는 반응으로 알려져 있다. 첫번째 discharge에서 생성되는 Li<sub>2</sub>O는 전기화학적으로 안정하여

초기 비가역용량의 원인으로 작용하나 충방전시 발생하는 전극의 부피팽창을 억제하는 역할도 하는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> Sn의 경우는 Li과 합금이 되어 Li-Sn을 형성하며, 이 때 큰 부피 팽창이 발생하여 전극의 cycle 특성을 떨어 뜨리는 원인이 된다.<sup>9)</sup>



MWNT의 경우에도 마찬가지로 약 0.85 V에서 뚜렷한 plateau가 나타남을 확인할 수 있다. 이는 MWNT 표면에 solid-electrolyte interphase (SEI)의 형성이 원인으로 알려져 있으며, 이러한 현상은 MWNT의 초기 비가역 용량의 원인으로 작용한다.<sup>10)</sup> Fig. 6(c)를 보면 Li 이온의 MWNT로의 삽입은 주로 0.45 V 이하에서 주로 일어나는 것을 확인할 수 있으며, 초기 비가역 용량은 약 1000 mAh/g 으로 측정 되었다. Fig. 6(d), (e)에 78 wt.%의 SnO<sub>2</sub>을 함유하는 MMSC 및 HCMSC 전극, Fig. 6 (b)에는 SnO<sub>2</sub>의 함유량을 61 wt.%로 낮춘 HCMSC 전극의 충방전 결과를 나타내었다. 전체적으로 nano-SnO<sub>2</sub> 전극과 비슷한 모양을 하고 있으며 0.85V에 나타나는 plateau로 보아 MWNT의 특징도 같이 가지는 것으로 보인다. 그러나 전극의 용량을 비교해 보면 61 wt.%의 SnO<sub>2</sub>을 함유하는 HCMSC 전극의 경우, 78 wt.%의 SnO<sub>2</sub>을 포함하는 HCMSC 전극에 비하여 약 200 mAh/g 적은 용량을 나타내고 있다. 반면 78 wt.%의 SnO<sub>2</sub>을 포함하는 MMSC와 HCMSC 전극의 경우 용량 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 첫번째 충방전후의 용량에 기여하는 주된 요인이 nano-SnO<sub>2</sub> 활물질의 함유량 이기 때문이다.

Fig. 7은 앞에서 언급된 5종류의 전극에 대한 cycle 특성을 나타내었다. SnO<sub>2</sub>전극의 경우 첫번째 충방전시 약 600 mAh/g의 용량을 가지고 있으나 cycle이 진행될수록 급격하게 용량이 감소하며 13 cycle 이후에는 MWNT보다도 낮은 값을 나타내었으며, 30 cycle 후에는 약 180 mAh/g을 나타내었다. 반면 MWNT전극은 첫번째 충방전에서 약 250 mAh/g 의 용량을 나타냈으며, 30 cycle이 경과 한 후에도 초기 용량 대비 약 96%을 유지하는 것으로 나타났다.

78 wt.% SnO<sub>2</sub>을 함유하는MMSC 전극의 경우 첫번째 충방전 이후 약 600 mAh/g의 용량을 나타내었으며, cycle이 진행될수록 용량이 1 cycle에 약 4 mAh/g 정도로 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 nano-SnO<sub>2</sub> 전극과 비교하여 볼 때 cycle 특성이 상당히 개선되어 있음을 보여준다. 이렇게 MWNT를 첨가 함으로써 cycle 특성이 향상된 이유는 MWNT가 nano-SnO<sub>2</sub> 전극의 Li 합

금이 발생하는 부피팽창을 효과적으로 흡수하였을 뿐만 아니라 MWNT가 nano-SnO<sub>2</sub> 전극이 전기적으로 단락되는 현상을 줄이기 때문이다.<sup>11)</sup> 그러나 20 cycle후에 발생하는 급격한 용량감소 현상은 억제 하지 못하였다.

이에 반해 PDDA를 계면활성제로 사용한 78 wt.% SnO<sub>2</sub> HCMSC 전극의 경우 20 cycle후에도 급격한 용량감소 현상은 나타나지 않았으며, 30 cycle경과 후에 초기용량 대비 약 83.6%을 나타냈다. 이러한 결과는 78 wt.% SnO<sub>2</sub> MMSC전극이 초기용량대비 약 67.2%을 나타내는 것과 비교하여 볼 때 cycle 특성이 상당히 개선되었음을 나타낸다. 또한 61 wt.% SnO<sub>2</sub>을 함유하는 HCMSC 전극의 경우 첫번째 충방전후 약 420 mAh/g의 용량을 나타내었으며 30 cycle이 경과한 후 약 380 mAh/g을 나타내 초기용량대비 약 90%의 용량을 보존하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Sn산화물 계에서 cycle특성을 결정하는 요인이 활물질의 균일한 분산임을 의미하며, HC법으로 제조된 전극의 경우, 기계적으로 혼합된 전극에 비하여 nano-SnO<sub>2</sub>가 MWNT에 균일하게 분산되어 충방전시 발생하는 입자간의 응집현상을 효과적으로 방지했기 때문이라 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 nano-SnO<sub>2</sub> 전극의 cycle 특성을 향상시키기 위하여 MWNT를 분산제로 사용하였다. 또한 MWNT 첨가로 인한 전극의 용량 감소 현상을 억제하기 위해 HC법을 적용하였으며, 이를 통하여 소량의 MWNT를 사용했음에도 불구하고 MWNT기저상에 Nano-SnO<sub>2</sub> 입자가 균일하게 분산 되었음을 TEM 측정 결과를 통해 확인하였다. Nano-SnO<sub>2</sub>, MWNT, MMSC 및 HCMSC 전극의 전기화학 평가 결과, MMSC 전극의 경우 nano-SnO<sub>2</sub> 전극 보다 향상된 cycle 특성을 보였고, MWNT 전극보다 높은 용량을 나타내었으나, 20 cycle이 경과한 후에 급격한 용량감소 현상이 일어났다. 반면 HCMSC 전극의 경우 20 cycle이 경과한 후에도 급격한 용량 감소 현상은 일어나지 않았다. 또한 SnO<sub>2</sub> 함유량을 61 wt.%로 감소시킨 HCMSC 전극의 경우 30 cycle이 경과한 후에도 초기 용량대비 약 90%를 보존하고 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 SnO<sub>2</sub> 전극의 부피팽창을 MWNT가 효과적으로 완충 작용을 할뿐만 아니라, MWNT가 각각의 Nano-SnO<sub>2</sub> 입자를 이어주는 전도체 역할을 하기 때문이다. 또한 HC법을 전극합성에 적용 함으로서 Nano-SnO<sub>2</sub> 입자들이 MWNT에 균일하게 분산되어 충방전시 발생하는 활물질의 응집현상을 줄일 수 있었기 때문이라고 판단된다.

### 감사의 글

이 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 R01-2007-000-20703-0)지원으로 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

1. T. Tran, J. Feikert, X. Song and K. Kinosbata, J. Electrochem. Soc., **142**, 3297 (1995).
2. Y. Idota, A. Matsufuji, Y. Mackawa and T. Miyasaka, Science, **276**, 1395 (1997).
3. I. Rom, M. Wachtler, I. Papst, M. Chimed, J. O. Besenhard, F. Hofer and M. Winter, Solid State Ionics, **143**, 329 (2001).
4. H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen, G. W. Zhou, Z. Zhang and D. P. Yu, Solid State Ionics, **135**, 181 (2000).
5. C. J. Kim, M. J. Noh, M. S. Choi, J. P. Cho and B. W. Park, Chem. Mater., **17**, 3297 (2005).
6. J. A. Toledo-Antonio, R. Gutierrez-Baez, P. J. Sebastian and A. Val' zquez, J. Solid. State. Chem., **174**, 241, (2003).
7. R. H. R. Castro, B. B. S. Murad and D. Gouvea, Ceram Int, **30**, 2215 (2004)
8. I. A. Courtney and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., **144**, 2943 (1997).
9. I. A. Courtney, W. R. McKinnon and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., **146**, 59 (1999).
10. W. Chen, J. Y. Lee and Z. Liu, Electrochem Commun, **4**, 260 (2002).
11. Z. P. Guo, Z.W.Zhao, H. K. Liu and S.X.Dou, Carbon, **43**, 1392 (2005).